

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004508014

WPI Acc No: 1986-011358/ 198602

**Thin film ferroelectric substance mfr. - by forming lead
titanium-zirconate thin film on metallic board giving high dielectric
constant NoAbstract Dwg 1/2**

Patent Assignee: NIPPON SODA CO (NIPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60236404	A	19851125	JP 8493676	A	19840510	198602 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8493676 A 19840510

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60236404	A		3		



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-236404

⑬ Int. Cl.

H 01 B 3/12

識別記号

庁内整理番号

6794-5E

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 薄膜強誘電体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-93676

⑰ 出 願 昭59(1984)5月10日

⑱ 発 明 者 吉 原 仁 夫 町田市南大谷1022-38
⑲ 発 明 者 菊 地 一 郎 横浜市金沢区並木1-17-13-1403
⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 伊藤 晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜強誘電体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. チタン酸鉛(Pt)、チタンジルコン酸鉛(PZT)、第3成分添加チタンジルコン酸鉛(3成分系PZT)およびランタン含有チタンジルコン酸鉛(PLZT)よりなる群から選ばれる1種の誘電体の形成前駆体を、低級アルコール類、β-ジケトン類、ケトン酸類、ケトエステル類、オキシ酸類、オキシ酸エステル類およびオキシケトン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とする有機溶媒に溶解してなる誘電体形成前駆体溶液を、金属基板に塗布、乾燥して誘電体形成前駆体の塗膜を形成した後、該塗膜中の有機物の分解温度以上、誘電体の結晶化温度以下の温度で仮焼し、さらに該誘電体形成前駆体溶液の塗布、乾燥および仮焼を繰返し、次いで誘電体の結晶化温度以上の温度で焼成するか、もしくは、金属基板への該誘電体形成前駆体溶液の塗布、乾燥および誘電体の結晶化

温度以上の温度での焼成を繰返すことにより、金属基板上にチタン酸鉛(Pt)、チタンジルコン酸鉛(PZT)、第3成分添加チタンジルコン酸鉛(3成分系PZT)およびランタン含有チタンジルコン酸鉛(PLZT)よりなる群から選ばれる1種の薄膜を2層以上形成することを特徴とする薄膜強誘電体の製造方法。

2. 誘電体の形成前駆体が、下記(a)、(b)、(c)および(d)

(a)有機チタニウム化合物および鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物。

(b)有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物および鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物。

(c)マグネシウム化合物、コバルト化合物、鉄化合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物およびカドミウム化合物よりなる群から選ばれる1種、タンタル化合物またはニオブ化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物ならびに鉛化合物の混合物もし

くはそれらの反応生成物。

(d)ランタン化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物ならびに鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物。

よりなる群から選ばれる1種である特許請求の範囲第1項記載の薄膜強誘電体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、誘電体特にチタン酸鉛（以下「PT」と称す。）、チタンジルコン酸鉛（以下「PZT」と称す。）、組成式： $Pb(M'_{1/3} \cdot M''_{2/3})O_3$ （ここに、 M' は2価の Mg 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Mn 、 Ni または Cd を、 M'' は Ta または Nb を表す。）で表される第3成分を添加固溶させたチタンジルコン酸鉛（以下「3成分系PZT」と称す。）またはランタン含有チタンジルコン酸鉛（以下「PLZT」と称す。）の薄膜を金属基板上に形成してなる薄膜強誘電体の溶液法による製造方法に関する。

本発明の方法で形成される薄膜強誘電体は、高い比誘電率と、優れた強誘電特性を有するため、

乾燥して加水分解反応を終了させた後、電気炉中において強制的に水蒸気を送入しながら200～800℃の温度で焼成する誘電体薄膜の製造方法が提案されている。しかしながら、該方法で例示されている有機金属化合物の溶液は極めて不安定で、大気中の水分を吸収して容易に加水分解されるため、均質な塗膜を得ることが困難である。また、該方法で得られる薄膜は導通を生じ易く、実用的な薄膜強誘電体として使用できない。

〔解決しようとする問題点〕

本発明は、導通がなく、強誘電特性を有するPb系誘電体の薄膜を、金属基板上に溶液法により形成する薄膜強誘電体の製造方法を提供することをその目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、チタン酸鉛（PT）、チタンジルコン酸鉛（PZT）、第3成分添加チタンジルコン酸鉛（3成分系PZT）およびランタン含有チタンジルコン酸鉛（PLZT）よりなる群から選ばれる1種の誘電体の形成前駆体を、低級アルコール類、β

薄膜コンデンサー、圧電体、焦電体等として利用できる。

〔従来技術〕

従来、Pb系誘電体薄膜の製造方法に関し、多くの方法が提案されている（薄膜ハンドブック、243～571頁、オーム社刊、昭和58年12月発行参照）。その中で、特にRFスパッタリングにより製造した薄膜は強誘電性を示し、圧電性、焦電性を利用したデバイスへの応用が期待されているが、その製造に当り、誘電体組成の制御が困難であり、また、製造設備も複雑で高価である。一方、CVDによる誘電体薄膜の製造方法も提案されている（Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: 1981 21(10) 655-6）。しかしながら、該方法で得られる誘電体薄膜の電気的性質は、RFスパッタリング法で得られる薄膜に比べ著しく劣っている。

特開昭56-28408号公報には、有機金属化合物を含有する溶液をガラス基板上に滴下法またはディッピング法により塗布し、常温の空气中で30分間、さらに110℃の恒温槽中で30分間

ージケトン類、ケトン酸類、ケトエステル類、オキシン酸類、オキシン酸エステル類およびオキシケトン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とする有機溶媒に溶解してなる誘電体形成前駆体溶液を、金属基板上に塗布、乾燥して誘電体形成前駆体の塗膜を形成した後、該塗膜中の有機物の分解温度以上、誘電体の結晶化温度以下の温度で仮焼し、さらに該誘電体形成前駆体溶液の塗布、乾燥および仮焼を繰返し、次いで誘電体の結晶化温度以上の温度で焼成するか、もしくは、金属基板への該誘電体形成前駆体溶液の塗布、乾燥および誘電体の結晶化温度以上の温度での焼成を繰返すことにより、金属基板上にチタン酸鉛（PT）、チタンジルコン酸鉛（PZT）、第3成分添加チタンジルコン酸鉛（3成分系PZT）およびランタン含有チタンジルコン酸鉛（PLZT）よりなる群から選ばれる1種の薄膜を2層以上形成することを特徴とする薄膜強誘電体の製造方法である。

本発明において、薄膜強誘電体は、金属基板上に、下記(a)ないし(d)に示す一般式(1)および組成式

(2)ないし(4)で表されるPT、PZT、3成分系PZTおよびPLZTよりなる群から選ばれる1種のPb系誘電体の薄膜を形成してなる。

(a)一般式(1)



で表されるチタン酸鉛 (PT)

(b)組成式(2)



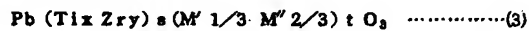
(ここに、 x は0.3~0.55

y は0.7~0.45であり、かつ、

$x + y = 1$ である。)

で表されるチタンジルコン酸鉛 (PZT) たとえばTi/Zrが0.3~0.55/0.1~0.45のPZT、

(c)組成式(3)



(ここに、 M' は2価のMg、Co、Fe、Cr、Zn、Mn、

NiまたはCd

M'' はNbまたはTaを表し、

x は0.3~0.55

y は0.7~0.45であり、かつ、

$$x + y = 1$$

$s + t = 1$ かつ、 $s \leq 0.6$ である。)

で表される第3成分を含有するチタンジルコン酸鉛 (3成分系PZT) たとえば M' がMg、 M'' がNbであるPZT-PMN、 M' がNi、 M'' がNbであるPZT-PNN等の3成分系PZT、

(d)組成式(4)



(ここに、 M はTiおよびZrを表し、 $z \leq 0.2$ である。)

で表されるランタン含有チタンジルコン酸鉛 (PLZT)

また、これらのPb系誘電体の形成前駆体として、それぞれ、下記(a)ないし(d)が使用される。

(a)有機チタニウム化合物および鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物 (PT)

(b)有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物および鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物 (PZT)

(c)マグネシウム化合物、コバルト化合物、鉄化

合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物およびカドミウム化合物よりなる群から選ばれる1種、タンタル化合物またはニオブ化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物ならびに鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物 (3成分系PZT)

(d)ランタン化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物ならびに鉛化合物の混合物もしくはそれらの反応生成物 (PLZT)

本発明において、金属基板は、金、白金、銀、銅、ニッケル、ニッケル-クロム合金等および白金族の金属の薄膜を被着した、ニッケル、ニッケル-クロム合金等の耐熱性金属の板または箔である。

(作用)

本発明者等は、導通のないPb系誘電体の薄膜を、溶液法により金属基板上に形成する方法について鋭意研究した結果、前記した誘電体形成前駆体を、アセチルアセトン等の極性溶媒に溶解してなる誘電体形成前駆体溶液が、加水分解に対して

極めて安定であり、かつ、基板特に金属基板への塗布性に優れ、容易に誘電体形成前駆体の均質な塗膜が得られること、塗膜の形成および仮焼を繰返して誘電体のアモルファス薄膜を積層した後焼成して結晶化するか、もしくは、塗膜の形成および焼成を繰返して誘電体の結晶化薄膜を積層した薄膜が導通がなく、優れた誘電特性および強誘電特性を有すること、さらにX線回折により、該薄膜中において、特定の結晶面の優先配向が認められることを見出し、本発明を完成した。

本発明において、誘電体形成前駆体およびその溶媒の選択は、誘電体形成前駆体の塗膜形成性に作用する。前記した誘電体形成前駆体に用いる有機チタニウム化合物および有機ジルコニウム化合物は、有機溶媒可溶性の化合物であればよく、たとえば、下記一般式(5)



(ここに、 M はTiまたはZr

R は1価の炭化水素基の異種同種を表す。)

で表されるアルコキシド類、その加水分解により生成する、下記一般式(6)



(ここに、MおよびRは、前記と同じ意味を表す)を繰り返しの単位とする重合度2ないし20の重合体類、アルコキシドまたはその重合体のアルコキシ基の一部または全部を2個の官能基を有するキレート化剤の残基で置換した化合物類などを例示することができる。有機チタニウム化合物により具体例を示すと、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、ジメトキシジイソプロポキシチタン、ジエトキシジイソプロポキシチタン、ジエトキシジブトキシチタン等の異種同種の置換基をゆうするチタニウムアルコキシド類、チタニウムアルコキシドの加水分解により生成する重合体類、これらのアルコキシドまたはその重合体のアルコキシ基の一部または全部を、アセチルアセ

トン、ベンゾイルアセトン等のβ-ジケトン類、アセト酢酸、プロピオニル酪酸、ベンゾイル酪酸等のケトン酸類、ケトン酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、乳酸、グリコール酸、α-オキシ酪酸、サリチル酸等のオキシ酸類、オキシ酸の低級アルキルエステル類、ジアセトンアルコール、アセトイン等のオキシケトン類、グリシン、アラニン等のα-アミノ酸類、アミノエチルアルコール等のアミノアルコール類などの2個の官能基を有するキレート化剤の残基で置換した化合物類が挙げられる。また、有機ジルコニウム化合物として、前記例示した有機チタニウム化合物と同様の置換基を有するジルコニウムアルコキシド類、その重合体類、およびジルコニウムアルコキシドまたはその重合体のアルコキシ基の一部または全部を前記した2個の官能基を有するキレート化剤の残基で置換した化合物類などを例示できる。Ta化合物およびNb化合物についても、前記した有機チタン化合物と同様の置換基を有するアルコキシド類、およびアルコキ

シドのアルコキシ基の一部または全部を前記した2個の官能基を有するキレート化剤の残基で置換した化合物類などを使用する。また、マグネシウム化合物、コバルト化合物、鉄化合物、クロム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、カドミウム化合物、ランタン化合物および鉛化合物として、当該金属の酸化物、水酸化物、硝酸塩等の無機塩類、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等のカルボン酸塩およびアルコキシド類などを使用する。

誘電体形成前駆体として、前記した金属化合物間の混合物を使用できるが、塗膜形成性を考慮すると、これら金属化合物間の反応生成物を用いるのが好ましく、さらに好ましくは、PT、PZT、3成分系PZTおよびPLZTのそれぞれに対して、本出願人が先に特開昭58-41725号および特開昭59-42392号で開示した、下記組成式(7)ないし(9)に示す構成ユニットの繰返し数が1ないし50の単量体または多量体を使用する。

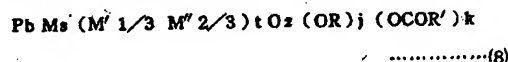
PT に対し、



(ここに、RおよびR'は、異種同種の1価の炭化水素基を表し、

$j+k=2$ である。)

PZTおよび3成分系PZTに対し、



(ここに、MはTiおよびZr

M'は2価のMg、Co、Fe、Cr、Zn、Mn、

NiまたはCd

M''はNbまたはTa

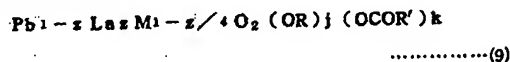
RおよびR'は、異種同種の1価の炭化水素基を表し、

$s+t=1$ かつ、 $t \leq 0.6$ 、 $t=0$ の

時PZT、 $t \neq 0$ の時3成分系PZT

$j+k=2$ である。)

PLZT に対し、



(ここに、MはTiおよびZr



R および R' は、異和同数の 1 価の炭化水素基を表し、

$$x \leq 0.2$$

(j + k = 2 である。)

前記金属化合物の混合物またはそれらの反応生成物からなる誘電体形成前駆体の溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等の β -ジケトン類、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等のケトン酸類、ケトン酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、乳酸、グリコール酸、 α -オキシ酢酸、サリチル酸等のオキシ酸類、オキシ酸の低級アルキルエステル類およびシアセトンアルコール、アセトイン等のオキシケトン類よりなる群から選ばれた 1 種の単独溶媒または 2 種以上の混合溶媒を主成分とする有機溶媒を使用する。誘電体形成前駆体溶液の安定性および金属基板への塗布性を考慮すると、 β -ジケトン類の使用が好ましく、さらに好ましくは、誘

特開昭 60-236404 (5)

電体形成前駆体の塗膜形成性に優れ、安価で入手が容易なアセチルアセトンを使用する。これらの有機溶媒に、誘電体形成前駆体溶液の粘度調整その他を目的として、アルコール系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒を添加使用することができる。また、前記金属化合物がキレート化体である場合には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール類を主成分とする溶媒を用いても同様の効果が得られる。

本発明において、誘電体形成前駆体溶液は、前記誘電体形成前駆体を、前記有機溶媒に溶解してなるが、誘電体形成前駆体の濃度が低すぎると、1 回の塗布、乾燥および焼成で形成する誘電体の薄膜の厚さが薄くなりすぎ、所望の膜厚の誘電体を得るための塗布、乾燥および焼成の繰り返し回数が多くなりすぎるので好ましくない。また、濃度が高すぎると、1 回の塗布で形成される塗膜が厚くなりすぎ、焼成に際し、ピンホールやクラック等の薄膜欠陥を生じ易いので好ましくない。

誘電体形成前駆体溶液の好ましい濃度範囲は、

採用する塗布法によっても異なるが、前駆体溶液に含有する金属の複合酸化物に換算して、5 ないし 20 重量% である。

本発明において、前記誘電体形成前駆体溶液を、金属基板、特に電極として使用する金属基板に塗布、乾燥して、誘電体形成前駆体の塗膜を形成し、酸素含有気流中において、塗膜中の有機物の分解温度以上、誘電体の結晶化温度以下の温度に加熱保持して仮焼し、さらに該誘電体形成前駆体溶液の塗布、乾燥および仮焼を繰り返して、誘電体のアモルファス薄膜を多層に形成した後、誘電体の結晶化温度以上の温度に加熱して焼成するか、もしくは、誘電体形成前駆体の塗膜の形成および結晶化温度以上での焼成を繰返すことにより、所望の膜厚を有し導通がなく、強誘電性を示す、誘電体の結晶化薄膜が金属基板上に形成され、目的とする薄膜強誘電体が製造できる。

誘電体形成前駆体の塗膜形成および仮焼もしくは、該塗膜形成および焼成の繰返し操作は、一回の操作で発生する薄膜欠陥が相互に補修され、導通の

ない薄膜の形成に作用する。誘電体形成前駆体溶液の基板への塗布法は、均一な膜厚の塗膜が得られ方法であればよく、ディッピング法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法、刷毛塗り法等を採用できる。特に、簡単な操作で均一な膜厚の塗膜が得られ易く、大量処理が容易なディッピング法が好ましく採用される。さらに好ましくは、均質で、かつ、均一な膜厚の塗膜が得られる、前駆体溶液を 40 ないし 95℃ の温度に加熱して基板のディッピングを行うホットディッピング法を採用する。仮焼温度は、誘電体形成前駆体および使用する有機溶媒の種類により異なるが、通常 200 ~ 500℃ の範囲であり、焼成温度は、誘電体組成により異なるが通常 450℃ 以上である。たとえば、前記した組成式 (7) ないし (9) で表される誘電体形成前駆体のアセチルアセトン溶液を用いる場合、PT では仮焼温度 200 ~ 450℃、好ましくは 350 ~ 450℃、焼成温度 450℃ 以上、好ましくは 450 ~ 700℃、PZT では仮焼温度 200 ~ 500℃、好ましくは 400 ~ 500℃、焼成温度 500℃

以上、好ましくは500～700℃、3成分系PZTでは、仮焼温度200～500℃、好ましくは400～500℃、焼成温度600℃以上、好ましくは600～800℃、およびPLZTでは仮焼温度200～500℃、好ましくは400～500℃、焼成温度600℃以上好ましくは600～800℃の範囲である。誘電体形成前駆体の塗膜形成および仮焼、もしくは、該塗膜形成および焼成の操作は、ピンホール、クラック等の薄膜欠陥を補修するために、少なくとも1回は繰返す必要があり、好ましくは、2～30回繰返す。

本発明において、前記構成を採用することにより、金属基板、特に金属電極上に、前記した一般式(1)および組成式(2)～(4)で表されるPT、PZT、3成分系PZTまたは、PLZTの0.1～50μmの導通のない強誘電性を有する薄膜を形成することができ、目的とする薄膜強誘電体を製造することができる。また、金属基板に代えて、ガラス基板、セラミック基板、導電膜たとえばスズをドーブした酸化インジウム膜(ITO膜)、金の蒸着膜等を形成した

熱し焼成した後、冷却した。この操作を4回、9回、11回および25回結返し、第1表に示す膜厚のPT薄膜強誘電体を製造した。

得られたPT薄膜表面に、0.10μmの金薄膜をスパッタリング法により形成し、その上にAgペーストを塗り電極とし、誘電特性、強誘電特性および焦電性を測定した。

第1表中に周波数：0.1～1MHzの交流電界で測定した誘電特性(比誘電率： ϵ および誘電損失： $\tan \delta$)、印加電圧：440KV/50Hzで測定した強誘電特性(残留分極：Prおよび抗電界：Ec)ならびに、室温下300KV/airで10分間分極後のPrの温度変化を測定した焦電特性(焦電係数： $\frac{dPr}{dT}$ / αT)を示す。

薄膜形成の繰返し回数25回で得られたPT薄膜強誘電体の強誘電特性曲線を第1図に、X線回折図を第2図に示す。

ガラス基板、セラミック基板を用い、金属基板の場合と同様の方法により、薄膜強誘電体を製造することができる。

〔実施例〕

以下に、本発明をその一態様を示す実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

〔実施例1〕PT薄膜強誘電体の製造

純度99.0%の酢酸鉛：8.9g(40mmol)、純度99.0%のテトラブトキシチタン：13.6g(40mmol)およびアセチルアセトン：150mlを反応容器に仕込み、加温して煮沸下に2時間保持した後アセチルアセトンを留去し、メタノール：100mlを加えて、PbTiO₃に換算して11.3wt%濃度のPT誘電体形成前駆体溶液を調製した。

該溶液を、スピナーを用い、20000rpm×40secの条件で、厚さ10μmの白金箔に塗布、乾燥し、PT誘導体形成前駆体の塗膜を形成し、ついで、10℃/minの昇温速度で570℃まで加

第 1 表

番 号		1-1	1-2	1-3	1-4
薄膜形成回数	回	4	9	11	25
膜 厚	μm	0.55	1.30	1.60	3.80
比誘電率(ϵ)	—	110	120	240	240
誘電損失($\tan \delta$)	%	0.7	0.6	0.9	1.0
残留分極(Pr)	μC/cm	—	17	24	24
抗電界(Ec)	KV/cm	—	260	160	100
焦電係数($\frac{dPr}{dT}$ / αT)	C/cm K	—	0.5×10^{-8}	0.8×10^{-8}	1×10^{-8}

〔実施例2〕PZT薄膜強誘電体の製造

純度99.0%の酸化鉛：8.9g(40mmol)、純度99.0%のテトラブトキシチタン：6.6g(19mmol)、純度86.6%のテトラブトキシジルコニウム：4.6g(21mmol)およびアセチルア

第 2 表

番 号		2-1	2-2	2-3
薄膜形成回数	回	6	12	24
膜 厚	μm	0.8	1.6	3.1
比誘電率 (ϵ)	—	150	340	350
誘電損失 ($\tan\delta$)	%	1.8	3.7	3.0
残留分極 (P_r)	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	12.5	23.4	24.3
抗 電 界 (E_c)	KV/cm	130	125	60
焦電係数 (d_{pr}/dT)	$\text{C}/\text{cm}^2 \text{K}$	5×10^{-8}	3×10^{-8}	3×10^{-8}

JP

セトン：85gを反応容器に入れ、加温して還流下に反応させて、 $\text{Pb}(\text{Ti} 0.48 \cdot \text{Zr} 0.52)\text{O}_3$ に換算した濃度が12.5wt%のPZT誘電体形成前駆体溶液を調製した。

50～60℃の温度に保持した該溶液に、厚さ5 μm のニッケル箔を浸漬し、4.7cm/minの速度で引上げ乾燥し、PZT誘電体形成前駆体の塗膜を形成した。ついで、570℃の温度に加熱保持した電気炉中に30分間保持し焼成した。塗膜形成および焼成を繰返し、透明なPZT薄膜誘電体を製造した。

第2表中に、薄膜形成の繰返し回数、膜厚、0.1KHzの交流電界で測定した誘電特性、印加電圧：250KV、50Hzの交流電界で測定した強誘電特性および室温250KV/airで10分間分極処理した後の焦電特性を第2表中に示す。

〔実施例3〕3成分系PZT薄膜強誘電体の製造

反応容器に、純度99.1wt%の酢酸鉛： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 16.4g (50mmol)、純度86.6wt%のテトラブトキシジルコニウム： $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 3.3g (7.5mmol)、純度99wt%のテトラブトキシチタン： $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 6.0g (17.5mmol)、純度98.2wt%の酢酸ニッケル： $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 3.0g (16.7mmol)、純度99.99wt%のペンタブトキシニオブ： $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 15.2g (33.3mmol)

mol)およびキシレン30gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら昇温した。反応温度約130℃からブタノールおよびブチルアセテートが留出し始め、反応液は当初の白濁した状態から黄褐色の均一透明な溶液に変化した。反応液にアセチルアセトン約150gを加えて加熱還流し、0.15 $\text{PbZrO}_3 \cdots 0.35 \text{PbTiO}_3 \cdots 0.500 \text{Pb}(\text{Ni} 1/3 \text{Nb} 2/3)\text{O}_3$ に換算した濃度が10wt%の3成分系PZT誘電体形成前駆体溶液を調製した。

60～70℃に保持した、前記調製した3成分系誘電体形成前駆体溶液に、30mm×50mm×0.2mmの白金基板を60℃に加熱して浸漬し、4.7cm/minの速度で引き上げ該前駆体の被膜を形成した。ついで、500℃の温度に加熱した電気炉中に30分間保持して仮焼成した。前駆体溶液へのディッピングおよび仮焼成を繰り返した後、さらに700℃に加熱した電気炉中に30分間保持して本焼成し形成された薄膜の結晶化を行った。

得られた薄膜のX線回折の結果、0.15 $\text{PbZrO}_3 \cdots 0.35 \text{PbTiO}_3 \cdots 0.500 \text{Pb}(\text{Ni} 1/3 \text{Nb} 2/3)\text{O}_3$

の組成の3成分系PZTの薄膜であることが確認された。薄膜形成回数13回の繰返して得られた膜厚は1.7 μm であり、比誘電率： ϵ は408、誘電損失： $\tan\delta$ は6%であった。印加電圧250KV/cmで測定した強誘電特性は、残留分極： $P_r = 22.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ および抗電界： $E_c = 75 \text{KV}/\text{cm}$ であった。

〔実施例4〕PLZT薄膜強誘電体の製造

純度99.1wt%の酢酸鉛：15.2g (46.5mmol)、純度95.6wt%の酢酸ランタン：1.16g (3.5mmol)、純度86.6wt%のテトラブトキシジルコニウム：14.1g、純度99.0wt%のテトラブトキシチタン：5.9g (17.2mmol)およびキシレン：37gを反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら昇温した。反応温度約130℃からブタノールおよびブチルアセテートが留出し始め、反応液は当初の白濁した状態から黄かった色の均一透明な溶液に変化した。

減圧下に、キシレン：25gを留去し、ついで、アセチルアセトン：約100gを加えて加熱し、

第 3 表

番 号		4-1	4-2	4-3
薄膜形成回数	回	7	13	20
膜 厚	μm	0.8	1.6	2.5
比誘電率(ϵ)	—	810	940	980
誘電損失($\tan \delta$)	%	10	9	5
残留分極(Pr)	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	8.1	12.8	14.3
抗 電 界(Ec)	KV/cm	24	27	28

〔参考例1〕

実施例4で調製したPLZT誘電体形成前駆体溶液を60～70℃の温度に保持した中に、Snをドーピングした酸化インジウム透明導電膜(ITO膜)を被覆したバイレックス基板(30mm×50mm×1mm)を浸漬し、以下実施例4と同様に処理して、薄膜形成回数が13回で、膜厚が1.7 μm の透光性のPLZT薄膜を形成した。波長600nmの光の直入透過率は48%で、 $\epsilon=540$ 、 $\tan \delta=5.2\%$ であり、印加電圧12KV/cm、50Hzの交流電界

遠流下に反応させ、 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}$ ($\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}$) 0.983O_2 に換算した濃度が10wt%のアメ色のPLZT誘電体形成前駆体溶液を調整した。

60～70℃に保持した、前記調製したPLZT誘電体形成前駆体溶液に、30mm×50mm×0.2mmの白金基板を60℃に加温して浸漬し、4.7cm/minの速度で引き上げ該前駆体の被膜を形成した。ついで、500℃の温度に加熱した電気炉中に30分間保持し仮焼成した。前駆体溶液へのディッピングおよび仮焼成を繰り返した後、さらに750℃に加熱した電気炉中に30分間保持して本焼成し形成された薄膜の結晶化を行った。

得られた薄膜のX線回折の結果、PLZTの薄膜であることが確認された。

第3表中に、薄膜形成の繰返し回数、膜厚、0.1KHzの交流電界で測定した誘電特性および印加電圧120KV/cm、50KHzの交流電界で測定した強誘電特性を示す。

で測定した $\text{Pr}=10.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ec}=3\text{KV}/\text{cm}$ であった。

〔発明の効果〕

本発明において、前記実施例に示すごとく金属基板上に密着性に優れた、導通のないPT、PZT3成分系PZTまたはPLZTの薄膜を溶液で形成することができ、誘電特性および強誘電特性に優れた目的とする薄膜強誘電体を製造することができる。第1図および各実施例に示す如く、製造された薄膜形成体の強誘電特性は、誘電体形成前駆体およびその溶媒の選択ならびに多層薄膜形成法の採用の相乗的な効果として得られる。特に、金属基板上への薄膜の密着性は、溶媒の選択に負うところが大きい。

本発明において、金属基板上へPb系誘電体の薄膜を形成する方法を規定するが、前記参考例1に示すごとく透明導電膜を被覆した透光性基板たとえばガラス基板等上にも同種の薄膜を形成することができ、特にPLZTの場合には透光性の薄膜強誘電体を製造することができる。

本発明において、薄膜強誘電体の製造方法は、溶液法であるため、ストイキオメトリ制御が容易であるため所望の組成すなわち所望の性能の薄膜強誘電体を製造することができる利点を有するばかりでなく、その製造設備は簡単なものでよく、操作も簡単であるため製造コストも低い利点がある。

本発明の方法で製造される薄膜強誘電体は、その優れた誘電特性、強誘電特性および/または焦電特性を利用して、薄膜コンデンサー、圧電体、焦電体等への応用が期待できる。

本発明は、ストイキオメトリ制御が困難であり、かつ、導通が生じ易いことで製造が困難とされていたPb系薄膜強誘電体を、溶液法という簡便な方法で製造する方法を提供するものであり、その産業的意義は極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

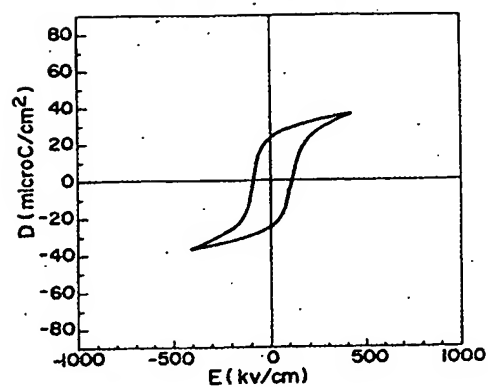
第1図 実施例1-4で得られたPT薄膜強誘電体のヒステリシス曲線

第2図 実施例1-4で得られたPT薄膜強誘

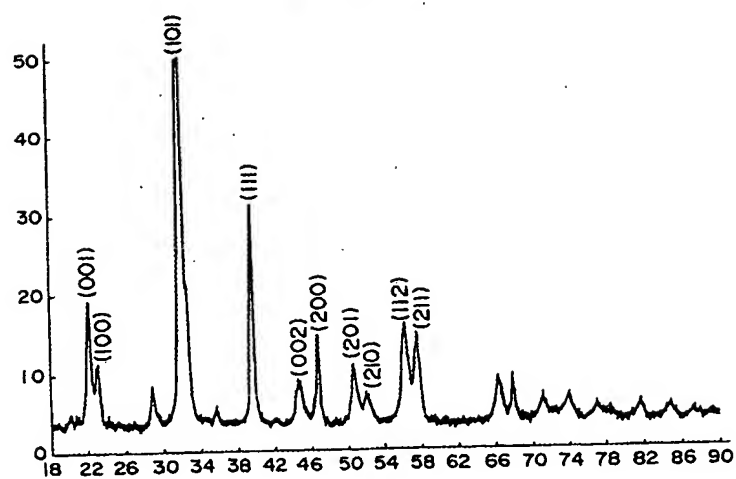
電体の薄膜のX線回折図

第 1 図

特許出願人 日本電産株式会社
代理人 (6286) 伊藤 晴之
(7125) 横山 吉英



第 2 図





7